

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
25 octobre 2001 (25.10.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 01/80607 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ : H05H 1/48, C23C 16/04, A61L 2/14, B65D 23/02

(74) Mandataires : PONTET, Bernard etc.; Pontet Allano & Associés SELARL, 25, rue Jean Rostand, Parc-Club Orsay Université, F-91893 Orsay Cedex (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR01/01168

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(22) Date de dépôt international : 17 avril 2001 (17.04.2001)

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :
00/04947 17 avril 2000 (17.04.2000) FR

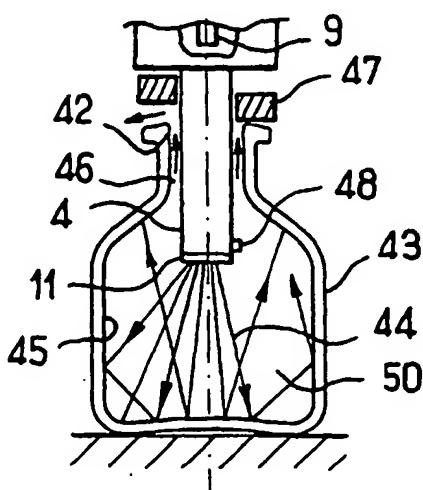
Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD AND PLASMA TORCH FOR TREATING A SURFACE IN A CAVITY AND RELATED FILLING-CLOSURE INSTALLATION

(54) Titre : PROCÉDE ET TORCHE A PLASMA POUR TRAITER UNE SURFACE DANS UNE CAVITÉ, ET INSTALLATION DE REMPLISSAGE-BOUCHAGE S'Y RAPPORTANT



(57) Abstract: The invention concerns a plasma torch comprising a distal part (4) immersed in a container (43) to be decontaminated. A plasma jet (44) produced by sudden discharge of a capacitor between main electrodes (9, 11) sweeps directly or by reflection or by sweep-over the whole internal surface of the container (43). The gas exhaust is preferably controlled by means of a valve (47) operating by gravity on the orifice (42) of the container. The invention is useful for intense decontamination, in particular at a high rate, using an extremely brief and intense plasma flash.

(57) Abrégé : Une torche à plasma comprend une partie distale (4) qui est plongée dans un récipient (43) à décontaminer. Un jet de plasma (44) produit par brusque décharge d'un condensateur entre des électrodes principales (9, 11) balaye directement ou par réflexion ou léchage toute la surface intérieure du récipient (43). L'échappement de gaz est de préférence contrôlé au moyen d'un clapet (47) fonctionnant par gravité sur l'orifice (42) du récipient. Utilisation pour la décontamination poussée, notamment à cadence élevée, au moyen d'un flash plasmique extrêmement bref et intense.

WO 01/80607 A1

WO 01/80607 A1



En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

DESCRIPTION

« Procédé et torche à plasma pour traiter une surface dans une cavité, et installation de remplissage-bouchage s'y rapportant »

La présente invention concerne un procédé pour traiter 5 sous pression sensiblement atmosphérique une surface dans une cavité.

La présente invention concerne également une torche à plasma pour la mise en œuvre de ce procédé.

La présente invention concerne encore une installation 10 de remplissage-bouchage dans laquelle la décontamination des contenants est assurée suivant le procédé et avec la torche selon l'invention.

Dans la suite, on entend par « traiter » une surface ou 15 « traitement » d'une surface dans la cavité toute action modifiant une surface exposée dans la cavité en ce qui concerne son état physique, par exemple sa rugosité, son état microbiologique, etc.

Par « décontamination » on entend un « traitement » 20 d'élimination des résidus non-vivants et des micro-organismes, en particulier après que la surface a subi des opérations usuelles de lavage et rinçage.

Par « stérilisation », on entend la « décontamination » telle qu'appliquée pour éliminer les micro-organismes.

La présente invention concerne notamment mais non 25 limitativement la décontamination de récipients et de bouchons avant le remplissage, en particulier dans le cadre d'une chaîne de remplissage-bouchage industriel.

Les procédés de traitement consistant à mettre la 30 surface intérieure des récipients en contact avec des substances chimiques posent de nombreux problèmes, notamment la durée de mise en œuvre, les quantités de substances chimiques nécessaires, les problèmes de retraitement ou d'élimination de ces substances après leur utilisation, la nécessité d'effectuer ensuite un ou plusieurs rinçages et séchages du récipient, puis 35 de traiter les produits de rinçage.

On a également cherché à traiter la surface intérieure des récipients au moyen de diverses formes de plasma, comme

- 2 -

l'enseigne en particulier le WO-A-97/183 43. Ce document décrit la génération de plasma entretenue par une source de courant alternatif. Plusieurs modes de mise en œuvre sont décrits, soit en plongeant des électrodes dans le récipient, soit en générant 5 un plasma de type capacitif suivant des lignes de courant traversant la paroi du récipient supposée en matériau diélectrique.

Les documents WO-A-98/51608 et WO-A-98/51609, reprennent en le détaillant le principe d'un plasma H.F. capacitif 10 utilisant une électrode externe épousant la forme du récipient à désinfecter. Une telle disposition est très contraignante pour un dispositif de stérilisation sur une chaîne de remplissage-bouchage, qui doit généralement pouvoir fonctionner avec des récipients (flacons, ...) de forme et de taille très 15 diverses.

Ces procédés souffrent de nombreuses limitations. Ils nécessitent une puissance électrique installée très grande, ou alors un temps de traitement qui peut être incompatible avec la cadence d'une chaîne industrielle et/ou avec la nécessité de ne 20 pas endommager le récipient, en particulier s'il est en matière plastique.

On connaît par ailleurs d'après la demande de brevet n°98 01 811, au nom de la demanderesse, un dispositif capable de décaper successivement une surface au moyen de décharges 25 électriques générant, à pression atmosphérique ou en atmosphère contrôlée, des jets pulsés de plasma, brefs et puissants. Le dispositif s'utilise en déplaçant l'orifice d'éjection du plasma en face de la surface à décaper à une vitesse de déplacement qui est compatible avec la cadence de production 30 des décharges et l'effet de décapage obtenu à chaque décharge.

Le but de l'invention est de proposer un procédé et un dispositif du genre indiqués au début qui soient capables de traiter, en particulier décontaminer ou stériliser efficacement et rapidement une surface dans une cavité et en particulier la 35 surface intérieure d'un corps creux tel qu'un récipient ou un bouchon, et qui en particulier se prête bien à l'intégration dans une chaîne de mise en bouteille industrielle.

- 3 -

Suivant l'invention, le procédé pour traiter au moins une surface dans une cavité au moyen d'une torche à plasma débouchant à l'intérieur de la cavité est caractérisé en ce qu'à partir d'une chambre d'arc de la torche, on génère un jet 5 impulsional de plasma, de façon que par brusque expansion du plasma hors de la chambre, le jet produit par une impulsion balaie sensiblement tout l'intérieur de la cavité.

L'invention se base sur la découverte qu'un jet de plasma produit par une impulsion brève et puissante, lorsqu'on 10 éjecte ce jet dans l'intérieur d'un récipient, balaie en général la totalité de la surface intérieure du récipient et, dans la plupart des cas, traite et en particulier décontamine entièrement cette surface.

De préférence, la cavité peut être placée en situation 15 de confinement ou quasi-confinement préalablement et pendant la génération du jet.

Compte tenu des puissantes crêtes (typiquement le MW) délivrées pendant l'impulsion très brève de plasma (typiquement 50 à 1000µs), les propriétés du jet de plasma sont 20 particulièrement élevées : flash d'ultra-violet de basse longueur d'onde et flash thermique. Grâce au confinement qui est de préférence réalisé sur le corps creux juste avant la génération du jet, il n'y a pas ou que très peu de plasma éjecté hors du corps creux, et la totalité de l'énergie 25 communiquée au plasma est dissipée dans ce corps creux. Par ailleurs, la brièveté du jet fait que l'action du plasma sur les parois du corps creux ne s'applique qu'à l'extrême surface du matériau, sans dégradation en profondeur de celui-ci.

Autrement dit, suivant une idée qui est la base de 30 l'invention, plus le jet est bref, et plus il est actif pour le but recherché et inoffensif pour la surface elle-même.

Le corps creux auquel s'applique ce procédé de décontamination, peut être un récipient destiné à être rempli (flacons, bouteilles, pots, tubes,...), mais aussi le bouchon qui 35 servira à l'obturer, et qui doit être exempt de contamination.

Bien qu'il soit possible de traiter tout l'intérieur d'un récipient avec une seule impulsion, on peut choisir

- 4 -

d'effectuer le traitement avec un petit nombre d'impulsions successives, par exemple 2 à 4, soit à un même poste de traitement soit à des postes de traitement successifs. Chaque impulsion peut ainsi avoir une puissance diminuée.

5 La cavité peut aussi être constituée par la surface intérieure d'un bouchon devant être parfaitement propre juste avant son utilisation pour obturer un récipient.

Suivant un second aspect de l'invention, la torche à plasma pour la mise en œuvre du procédé précité, comprend un
10 corps allongé dans lequel est définie la chambre d'arc, présentant un orifice d'éjection à une extrémité conçue pour être introduite dans la cavité, une électrode principale proximale et une électrode principale distale reliées l'une à l'autre par un condensateur, espacées axialement dans la
15 chambre, des moyens pour produire une impulsion de déclenchement dans un circuit d'amorçage passant par une partie de la chambre d'arc au voisinage de l'électrode proximale, et des moyens d'alimentation pour charger le condensateur.

Lorsque l'impulsion de déclenchement est produite dans
20 le circuit d'amorçage, il se forme un arc de petite dimension dans une partie de la chambre d'arc au voisinage de l'électrode proximale qui est de préférence la cathode. L'ionisation qui en résulte pour le gaz compris entre les électrodes principales provoque la brusque décharge du condensateur par un circuit
25 passant par l'espace gazeux de la chambre entre les électrodes. L'échauffement rapide et intense du gaz provoque son expulsion hors de la chambre et dans tout l'espace intérieur de la cavité.

Suivant un troisième aspect de l'invention,
30 l'installation de remplissage-bouchage comprend des moyens de transfert des récipients à travers divers postes successifs, l'un au moins de ces postes étant un poste de traitement comprenant une torche selon le deuxième aspect, et un moyen de déplacement relatif entre la torche et le récipient pour
35 l'introduction et l'extraction de la torche relativement au récipient.

- 5 -

D'autres particularités et avantages de l'invention ressortiront encore de la description ci-après, relative à des exemples non-limitatifs.

Aux dessins annexés :

- 5 - la figure 1 est une vue schématique, en coupe axiale, d'une torche à plasma suivant l'invention, et de certains éléments du circuit électrique associé;
- 10 - la figure 2 est un graphique du courant I traversant l'électrode principale proximale en fonction du temps t;
- 15 - la figure 3 est une vue schématique de la torche produisant un jet de plasma à l'intérieur d'un flacon;
- 20 - la figure 4 illustre une variante de circuit électrique;
- 15 - la figure 5 est une vue partielle de dessus d'une chaîne de remplissage-bouchage ;
- 25 - la figure 6 est une vue en élévation du poste de décontamination et de remplissage des flacons;
- 20 - les figures 7 et 8 illustrent partiellement, en perspective, un moyen de centrage d'un flacon à deux stades fonctionnels successifs; et
- 30 - la figure 9 illustre l'application du procédé suivant l'invention à la décontamination d'un bouchon.

Dans l'exemple représenté à la figure 1, la torche présente un corps allongé suivant un axe 1. Le corps est composé d'une partie proximale 2 fixée à un support 3 et d'une partie distale 4 de forme générale cylindrique centrée sur l'axe 1. La partie distale 4 présente un diamètre extérieur approprié pour être introduite avec un jeu convenable, par exemple de deux ou trois millimètres, à travers l'orifice d'un récipient, tel qu'un flacon, à décontaminer.

Pour le mouvement d'introduction et d'extraction dans le récipient, le support 3 est mobile parallèlement à l'axe 1 en étant lui-même fixé à une colonne 6 mobile selon son propre axe parallèle à l'axe 1. Dans l'exemple représenté, l'axe 1 est vertical, et la partie distale 4 est dirigée vers le bas pour pénétrer dans un récipient dont l'orifice est orienté vers le haut.

- 6 -

Le corps 2, 4 définit à son intérieur une chambre axiale 7 qui débouche à l'extérieur à travers l'extrémité libre de la partie distale 4, par un orifice d'éjection 8. Le corps porte deux électrodes principales qui sont exposées dans la chambre 5 7, et plus particulièrement une électrode proximale 9 qui est une cathode en forme de tige axiale faisant saillie dans la chambre 7 à partir de son extrémité proximale, et une électrode distale 11, qui est une anode dans l'exemple, et qui présente une forme annulaire centrée sur l'axe 1. La surface radialement 10 intérieure de l'anode 11 définit l'orifice d'éjection 8.

Il y a encore dans le corps de la torche une électrode d'amorçage 12 réalisée sous la forme d'une bague dont la face radialement intérieure est exposée dans la chambre 7 autour de la cathode 9. L'électrode d'amorçage est isolée à l'égard de 15 tout contact direct ou indirect avec la cathode 9 par un anneau de céramique 13 interposé entre elles. L'électrode d'amorçage 12 présente une saillie annulaire 14 dirigée radialement vers l'intérieur et plus précisément vers l'électrode proximale 9 pour établir entre l'électrode d'amorçage 12 et l'électrode 20 proximale 9 un espace annulaire rétréci 16 prévu pour l'apparition d'un arc d'amorçage du type "arc grêle", c'est à dire un arc sensiblement filiforme.

L'électrode distale 11 est isolée de l'électrode d'amorçage 12 par un tube en céramique 17 inséré entre elles et 25 dont la surface intérieure 20 constitue une partie de la surface intérieure de la chambre 7 à la suite de l'électrode 12. Les électrodes principales 9 et 11 sont ainsi normalement isolées électriquement l'une de l'autre par la succession de l'anneau en céramique 13 et du tube en céramique 17, entre 30 lesquels se trouve l'électrode d'amorçage 12.

La paroi extérieure de la partie distale 4 est constituée par un tube 18 en matière conductrice de la chaleur et de l'électricité telle que le cuivre. Le tube 18 est en contact électrique avec l'anode 11 pour servir de moyen de retour de courant. Le tube 18 est raccordé à la masse de même 35 que le support 3 et la colonne 6 comme illustré en 19. La partie proximale 2 du corps comporte une boîte annulaire 21

- 7 -

entourant l'électrode d'amorçage 12 et servant à la circulation d'un fluide de refroidissement tel que de l'eau arrivant et repartant par des raccords non davantage représentés. La boîte 21 est en contact thermique avec une colllerette proximale 22 du 5 tube de retour électrique et thermique 18. La colllerette 22 forme la base de la partie proximale 2 du corps. Un isolant électrique 23 forme une continuité d'isolation entre l'anneau 13 et le tube en céramique 17 tout autour de l'axe 1 en passant entre l'électrode d'amorçage 12 et la boîte 21 puis entre 10 l'électrode 12 et la colllerette 22, puis enfin, par une extrémité 24, entre le tube en céramique 17 et le tube de retour en cuivre 18.

L'isolant 23 est choisi d'une qualité et d'une épaisseur suffisante pour assurer l'isolation nécessaire, notamment entre 15 l'électrode d'amorçage 12 et la boîte 21, mais avec une épaisseur néanmoins aussi faible que raisonnablement possible de façon à minimiser l'atténuation des transferts thermiques entre l'électrode d'amorçage 12 et le circuit de refroidissement dans la boîte 21.

20 Un condensateur de puissance C1 est monté entre les deux électrodes principales 9 et 11. L'une des électrodes du condensateur C1 est raccordée d'une manière électriquement directe avec la cathode 9 et l'autre électrode du condensateur de puissance C1 est raccordée d'une manière électriquement 25 directe avec la l'anode 11. Un condensateur d'amorçage C₀, de plus faible capacité, comprend une électrode raccordée de manière électriquement directe à la cathode 9 et une autre électrode raccordée à l'électrode d'amorçage 12 par l'intermédiaire du secondaire 26 d'un transformateur d'amorçage 30 27 dont le primaire 28 est relié aux bornes de sortie d'un dispositif d'initiation 29 destiné à produire une impulsion de tension dans le primaire 28.

Le circuit comprend en outre un redresseur 31 produisant entre ses bornes de sortie 32 et 33 une tension redressée 35 élaborée à partir d'une tension alternative de par exemple 600 volts fournie par un transformateur d'alimentation 34 dont les bornes d'entrée sont reliées au secteur 36.

- 8 -

La borne de sortie 32 du redresseur 31 est raccordée directement d'une part à la cathode 9 et d'autre part à une première borne de chacun des condensateurs C_0 et C_1 . La borne positive 33 du redresseur 31 est raccordée à l'autre borne de 5 chacun des condensateurs C_0 et C_1 par l'intermédiaire d'une résistance respective R_0 et R_1 .

Le fonctionnement électrique et physique de la torche proprement dite est le suivant :

- le redresseur 31 recharge en permanence les 10 condensateurs C_0 et C_1 . La chambre 7 est en communication avec l'air atmosphérique, et reçoit en permanence un faible débit 37 de gaz de protection de la cathode 9 (typiquement azote, argon par exemple) injecté dans la chambre 7 au voisinage de la cathode 9 : le but recherché est d'éviter toute oxydation de la 15 cathode, qui est l'électrode la plus sollicitée. Dans ce but, le gaz de protection peut-être en outre dopé en hydrogène.

- pour déclencher l'émission d'un jet de plasma, on commande le dispositif 29 pour qu'il produise une impulsion de courant. Il en résulte dans le secondaire 26 du transformateur 20 d'amorçage 27 une impulsion de tension qui provoque l'apparition d'un arc grêle entre l'électrode d'amorçage 12 et la cathode 9. Ceci se traduit, à travers la cathode 9, par une 25 impulsion de courant 38 (figure 2). Des ions sont désormais présents dans l'espace 16 entre les électrodes 9 et 12, et se répartissent dans celle-ci jusqu'à permettre au condensateur d'amorçage C_0 de se décharger par un courant passant entre l'électrode d'amorçage 12 et l'électrode principale 9 à un stade correspondant à la zone 39 de la courbe représentée à la 30 figure 2. Le plasma d'amorçage ainsi créé finit par envahir la chambre 7 en rendant conducteur l'espace entre les électrodes principales 9 et 11. Le condensateur de puissance C_1 se décharge alors très rapidement à travers les électrodes principales 9 et 11, et l'espace inter-électrodes situé entre elles dans la chambre 7, comme illustré par le pic 41 de la 35 figure 2. Lors de cette décharge, le gaz présent dans la chambre 7 est brusquement échauffé à une température de plus de

- 9 -

10 000°K, ce qui provoque sa brusque expansion et son éjection par l'orifice d'éjection 8..

Ainsi, lorsque la partie distale 4 de la torche est introduite, comme représenté à la figure 3, à travers l'orifice 42 d'un récipient 43 à décontaminer, le jet de plasma 44 vient frapper et/ou lécher, directement et/ou par réflexion successive la totalité de la surface intérieure 45 du récipient 43.

Il entre dans le cadre de l'invention, non-limitativement, de réguler l'échappement du gaz hors de la cavité 50 constituée par l'intérieur du récipient. Le confinement du corps creux, comme déjà indiqué, est recherché juste avant le déclenchement du jet de plasma, pour des raisons d'efficacité de la stérilisation. Il l'est aussi pour des raisons d'atténuation de l'onde sonore (bruit) accompagnant l'éjection de plasma hors de la chambre, et rendre le niveau sonore compatible avec les normes de sécurité du travail.

Enfin, une pointe de pression se développe dans le corps creux lors de l'éjection du plasma, la valeur maximum étant fonction entre autres du degré de confinement réalisé.

Pour toutes ces raisons, la régulation d'échappement du plasma, pouvant aller jusqu'à un confinement complet du corps creux, est un paramètre significatif de l'invention.

Le dispositif de confinement peut jouer le rôle de clapet vis à vis de pressions trop élevées risquant de provoquer déchirure ou explosion du corps creux. Une illustration d'un tel dispositif est donnée par la figure 3 où un clapet 47 qui repose normalement sur l'orifice du récipient (partie droite de la figure 3), mais qui s'en soulève (partie gauche de la figure 3) lorsqu'un certain seuil de pression est dépassé dans le récipient. Comme le montre la figure 1, un tel clapet est avantageusement réalisé sous la forme d'un anneau de masse appropriée qui est monté coulissant le long de la partie distale 4, donc autour du tube de retour 18 dans l'exemple représenté, en étant empêché de s'en échapper par des ergots de butée 48 limitant sa course vers l'extrémité distale de la torche.

- 10 -

Dans l'exemple de la figure 1, les résistances R_0 et R_1 ont pour fonction d'empêcher le condensateur de puissance C_1 de se décharger à travers l'électrode d'amorçage 12 et également d'isoler de la masse la borne positive du condensateur 5 d'amorçage C_0 . Ces résistances ont par contre l'inconvénient de ralentir la charge des condensateurs et de consommer de la puissance par effet Joule.

Dans l'exemple représenté à la figure 4, qui ne sera décrit que pour ses différences par rapport à celui de la 10 figure 1, les moyens pour charger le condensateur de puissance C_1 et les moyens pour charger le condensateur d'amorçage C_0 comprennent chacun un redresseur 49, 51 dont les bornes d'entrée sont reliées à deux secondaires distincts 52 et 53 du transformateur d'alimentation 54. Les deux redresseurs 49, 51 15 ont une première borne de sortie commune 56 reliée comme dans l'exemple précédent à la cathode 9 et à l'une des bornes de chacun des condensateurs C_0 et C_1 . L'autre borne de sortie 57 du redresseur 49 est reliée directement au point de jonction entre le condensateur d'amorçage C_0 et le secondaire 26 du 20 transformateur d'amorçage 27. L'autre borne 58 du redresseur 51 est séparée de la borne 57, et reliée directement à l'autre borne du condensateur de puissance C_1 , ainsi qu'à l'anode 11 et par conséquent à la masse. Ce montage est approprié pour des 25 cadences plus élevées car il permet de recharger plus rapidement les condensateurs après chaque production d'un jet de plasma.

D'autres dispositions sont possibles, permettant de faire varier l'énergie utilisée dans la décharge de puissance (pour l'adapter au volume du flacon à stériliser) tout en 30 maintenant fixe l'énergie d'amorçage.

L'une des particularités préférées du procédé selon l'invention est que pendant le jet de plasma (figure 3), l'électrode principale distale 11 se trouve à l'intérieur de la cavité 50 à traiter alors que l'électrode proximale 9 se trouve 35 à l'extérieur. On échappe ainsi au dilemme dans lequel s'est enfermé le WO-A-97/18343, consistant soit à introduire complètement à l'intérieur du récipient un dispositif

- 11 -

plasmogène de petite dimension, soit à envoyer dans le récipient un plasma généré à l'extérieur, soit encore à recourir à un plasma capacitif au moyen d'une électrode entourant le récipient. L'invention permet de traiter un 5 récipient au moyen d'un plasma généré in situ dans une chambre d'arc de dimension suffisante pour que le plasma obtenu par une seule impulsion soit surabondant pour traiter efficacement la totalité de l'intérieur du récipient.

Cette disposition, rendue possible par la conception de 10 la torche à plasma, permet de libérer le plasma directement à l'intérieur du corps creux à stériliser, sans pertes extérieures, en permettant de réaliser facilement un confinement juste avant le déclenchement du jet. La conception de la torche permet enfin l'obtention d'une partie distale de 15 faible diamètre (de l'ordre de 10 à 20 mm) compatible avec le diamètre de goulot de la plupart des récipients visés.

Les figures 5 et 6 illustrent une chaîne de traitement et remplissage-bouchage de flacons mettant en œuvre l'invention. Les flacons à remplir arrivent par un convoyeur 20 d'aménée 59 à un carrousel rotatif 61 pour en repartir sous forme de flacons remplis et bouchés par un convoyeur de départ 62. Pendant la rotation, les flacons 43 peuvent être positionnés dans des alvéoles 63 tournant avec le carrousel. La rotation du carrousel 61 est intermittente avec entre deux 25 arrêts un pas d'avance correspondant au pas de succession des alvéoles 63. De manière non représentée en détail, chaque flacon 43 rencontre ainsi, successivement, par exemple des postes de lavage, rinçage, séchage s'il y a lieu, puis deux postes de décontamination 64 et 66, un poste de remplissage 67, 30 un poste de bouchage, etc.

Comme le montre la figure 6, chacun des postes de décontamination 64 et 66 peut être équipé d'une torche 68 suivant l'invention. Les deux torches 68 ainsi qu'une canule de remplissage 69 du poste de remplissage 67 peuvent être fixées à 35 un même plateau 71 qui s'élève pendant la rotation du carrousel 61 puis redescend pour plonger simultanément dans trois flacons 43 successifs d'une part les deux torches 68 aux postes de

- 12 -

décontamination 64 et 66 et d'autre part la canule de remplissage 69 au poste 67. Pendant que le récipient 43 situé au poste 67 est rempli, les deux récipients précédents sont décontaminés en temps masqué. Chaque récipient subit donc deux 5 décontaminations successives. Ceci permet de mettre en œuvre pour chaque jet de plasma une puissance moins importante et d'accroître significativement la longévité des électrodes ou d'augmenter la cadence des impulsions.

Les figures 7 et 8 illustrent un autre mode de 10 réalisation pour une chaîne industrielle. De manière à centrer avec précision le récipient 43 avant l'introduction de la torche dans l'orifice 42 du récipient, le récipient est saisi entre les deux mors diédriques concaves 72 d'une pince de 15 centrage 73. Les mors 72 sont mobiles l'un par rapport à l'autre entre une position de retrait représentée à la figure 7 où ils permettent l'arrivée du goulot 74 d'un récipient 43 entre eux, et une position de centrage dans laquelle ils définissent entre eux une lucarne s'adaptant au périmètre du récipient. Le mouvement parfaitement symétrique des deux mors 20 72 par rapport au futur axe de plongée de la torche dans le récipient assure un parfait centrage du récipient par rapport à cet axe. On peut ainsi utiliser une torche ayant un diamètre extérieur ne présentant qu'un faible jeu dans le goulot du récipient. Ceci peut dispenser d'utiliser le clapet 47 tout en 25 ayant encore un état de quasi-confinement dans le récipient pendant le traitement, à l'exception d'un faible débit de gaz décontaminant le long de la surface intérieure du goulot.

Dans l'exemple représenté à la figure 9, la cavité à traiter est la surface intérieure d'un bouchon 76, munie d'un 30 filetage intérieur 77. On utilise alors un clapet 47 de diamètre approprié pour s'appuyer sur le bord libre 78 du bouchon 76. Vue la faible profondeur axiale d'un bouchon, la torche pénètre relativement peu dans l'espace intérieur de celui-ci. Le principe de décontamination reste cependant le même. Des essais ont montré que même les creux du filet 35 77 étaient convenablement décontaminés sans que la qualité mécanique de la surface du filet soit dégradée.

- 13 -

A titre d'exemple, on a utiliser une torche à plasma selon l'invention dont les caractéristiques principales étaient les suivantes :

- diamètre intérieur de la chambre d'arc 7 = 8,0 mm
- 5 - diamètre extérieur de la partie distale 4 = 18 mm
- distance entre les électrodes principales 9 et 11 = 45 mm
- énergie déchargée = 420 J
- durée de la décharge = <1 ms
- 10 - flacon traité = flacon de 100ml
- diamètre 40mm hauteur 100 mm
- diamètre intérieur du goulot 20 mm
- souche déposée dans le flacon : spores de bacillus stearothermophilus, concentration comprise entre 2.10^5 UFC (unités formant colonie) et 5.10^5 UFC, dépôt sur le fond, sur le côté, sur la face intérieure du goulot.
- 15 Une seule impulsion de plasma dans chacun des 30 flacons testés.
- 20 Résultat : nombre résiduel d'UFC : 0

Bien-entendu, l'invention n'est pas limitée aux exemples décrits et représentés.

L'invention est applicable à la décontamination à 25 l'unité, par exemple en laboratoire..

On envisage également, selon l'invention, d'effectuer plusieurs jets successifs, par exemple 2 à 4, pour décontaminer un même flacon à l'aide d'une seule et même torche.

On a illustré l'application industrielle de l'invention 30 sous la forme d'un poste dans une machine comprenant des postes multiples. Mais l'invention est également applicable sous la forme d'une machine spécifique destinée par exemple à être insérée entre deux machines préexistantes dans une installation initialement traditionnelle.

-14-

REVENDICATIONS

- 1- Procédé pour traiter, en particulier stériliser, au moins une surface (45, 77) dans une cavité au moyen d'une torche à plasma (68) débouchant à l'intérieur de la cavité,
5 caractérisé en ce qu'à partir d'une chambre d'arc (7) de la torche, on génère un jet impulsif de plasma (44) de façon que par brusque expansion du plasma hors de la chambre (7) le jet produit par une impulsion balaie sensiblement tout l'intérieur de la cavité.
- 10 2- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que pendant le traitement on réalise au moins une restriction d'échappement du plasma hors de la cavité.
- 15 3- Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que pendant le traitement on obture la cavité par un clapet (47) capable de s'ouvrir sous une surpression prédéterminée.
- 20 4- Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'on fait reposer par gravité sur le bord d'un orifice (42) de la cavité un clapet annulaire (47) monté coulissant autour de la torche.
- 25 5- Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que dans la torche on produit le jet impulsif en faisant apparaître un arc électrique d'amorçage dans une partie d'un espace situé entre deux électrodes principales (9, 11) distantes l'une de l'autre le long de l'intérieur de la torche et reliées aux bornes d'un condensateur de puissance (C_1) préalablement chargé.
- 30 6- Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'on produit l'arc d'amorçage par décharge d'un condensateur d'amorçage (C_0) sur au moins une électrode d'amorçage (12) distincte des électrodes principales (9, 11).
- 35 7- Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que lors du jet (44) une électrode principale (11) de la torche, située de préférence au voisinage de son orifice de sortie (8), se trouve à l'intérieur de la cavité.
- 8- Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce qu'une autre électrode principale (9) située à l'intérieur de la chambre (7) se trouve alors en-dehors de la cavité.

-15-

9- Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'on alimente la chambre (7) avec un gaz (37) de protection des électrodes, dopé ou non.

5 10- Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'on réalise dans la cavité un petit nombre de jets impulsionnels successifs, de l'ordre de deux à quatre.

11- Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'on traite comme surface la surface intérieure d'un bouchon (76) préalablement au bouchage d'un 10 récipient.

12- Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'on traite comme surface la surface intérieure d'un récipient (43) pour la décontaminer préalablement au remplissage du récipient.

15 13- Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce qu'on traite ladite surface intérieure dans une installation de remplissage-bouchage pendant qu'un autre récipient préalablement traité est en train d'être rempli à un autre poste (67) de l'installation.

20 14- Procédé selon la revendication 12 ou 13, caractérisé en ce qu'on traite ladite surface intérieure dans une installation de remplissage-bouchage pendant qu'un autre récipient est en train de subir un deuxième jet impulsional de plasma à un deuxième poste de traitement au plasma (66).

25 15- Procédé selon l'une des revendications 12 à 14, caractérisé en ce que préalablement à la génération du jet on saisit le récipient entre deux mors de centrage (72) et on réalise un mouvement axial relatif entre le récipient (43) et la torche pour que la torche pénètre partiellement à 30 l'intérieur du récipient.

16- Procédé selon l'une des revendications 1 à 15, caractérisé en ce que la puissance crête délivrée pendant l'impulsion de plasma est de l'ordre du mégawatt.

35 17- Torche à plasma pour la mise en œuvre du procédé selon l'une des revendications 1 à 16, comprenant un corps allongé (2, 4) dans lequel est définie la chambre d'arc (7), présentant un orifice d'éjection (8) à une extrémité conçue

-16-

pour être introduite dans la cavité, une électrode principale proximale (9) et une électrode principale distale (11) reliées par un condensateur de puissance (C_1), espacées axialement dans la chambre, des moyens pour produire une impulsion de 5 déclenchement dans un circuit d'amorçage passant par une partie (16) de la chambre d'arc au voisinage de l'électrode proximale (9, 11) et des moyens d'alimentation (34, 31; 54, 51) pour charger le condensateur de puissance (C_1).

18- Torche selon la revendication 17, caractérisée en ce 10 qu'elle comprend un obturateur annulaire (47) coulissant autour du corps allongé et des moyens de butée (48) limitant la course de l'obturateur vers l'orifice d'éjection (8).

19- Torche selon la revendication 17 ou 18, caractérisée 15 en ce que l'électrode distale (11) qui est la plus proche de l'orifice d'éjection (8), est reliée à la masse électrique et à la masse thermique par un tube en matière électriquement et thermiquement conductrice (18), faisant partie d'un corps de la torche.

20- Torche selon la revendication 19, caractérisé en ce 20 que le tube (18) est en contact avec un circuit de refroidissement (21).

21- Torche selon l'une des revendications 17 à 20, caractérisée en ce que le circuit d'amorçage comprend :

- une électrode d'amorçage (12) disposée latéralement 25 dans la chambre (7) au voisinage de l'électrode principale proximale (9);

- un condensateur d'amorçage (C_0) monté en série avec le secondaire (26) d'un transformateur d'amorçage (27) entre l'électrode proximale (9) et l'électrode d'amorçage (12); et

30 - des moyens (31, R_0 ; 49) pour charger le condensateur d'amorçage (C_0).

22- Torche selon la revendication 21, caractérisée en ce que l'électrode d'amorçage (12) est une bague conductrice formant une saillie annulaire (14) orientée vers l'électrode proximale (9).

23- Torche selon la revendication 21 ou 22, caractérisée en ce que les moyens pour charger le condensateur de puissance

-17-

(C₀) et les moyens pour charger le condensateur d'amorçage (C₁) comprennent un redresseur commun (31), relié en entrée à une source d'alimentation (34) et ayant une borne de sortie (32) reliée à l'une des électrodes principales (9) ainsi qu'à une 5 borne de chacun des deux condensateurs (C₀, C₁), et une autre borne de sortie (33) reliée par une première résistance (R₁) à l'autre borne du condensateur de puissance (C₁) et à la masse, et par une deuxième résistance (R₀) à l'autre borne du condensateur d'amorçage (C₀) et à l'électrode d'amorçage (12).

10 24- Torche selon la revendication 21 ou 22, caractérisée en ce que les moyens pour charger le condensateur de puissance (C₁) et le moyen pour charger le condensateur d'amorçage (C₀) comprennent chacun un redresseur (51, 49), relié en entrée à une source d'alimentation (53, 52) et ayant une borne de sortie 15 commune (56) reliée à l'une des électrodes principales (9) ainsi qu'à une borne commune des deux condensateurs, et ayant chacun une autre borne de sortie respective (58, 57) reliée à l'autre borne du condensateur respectif.

20 25- Torche selon l'une des revendications 17 à 24, caractérisée en ce qu'elle est montée mobile, de préférence en translation verticale, pour un mouvement d'introduction et d'extraction relativement à un récipient à traiter (43).

25 26- Installation de remplissage-bouchage comprenant des moyens (59, 61, 62) de transfert des récipients (43) à travers différents postes successifs, l'un au moins de ces postes étant un poste de décontamination (64, 66) comprenant une torche (68) selon l'une des revendications 17 à 22 et un moyen de déplacement relatif (71) entre la torche (68) et le récipient (43) pour l'introduction et l'extraction de la torche 30 relativement au récipient.

27- Installation selon la revendication 26, caractérisée en ce que le moyen de déplacement relatif entraîne simultanément la canule de remplissage (69) d'un poste de remplissage (67) situé en aval du poste de décontamination.

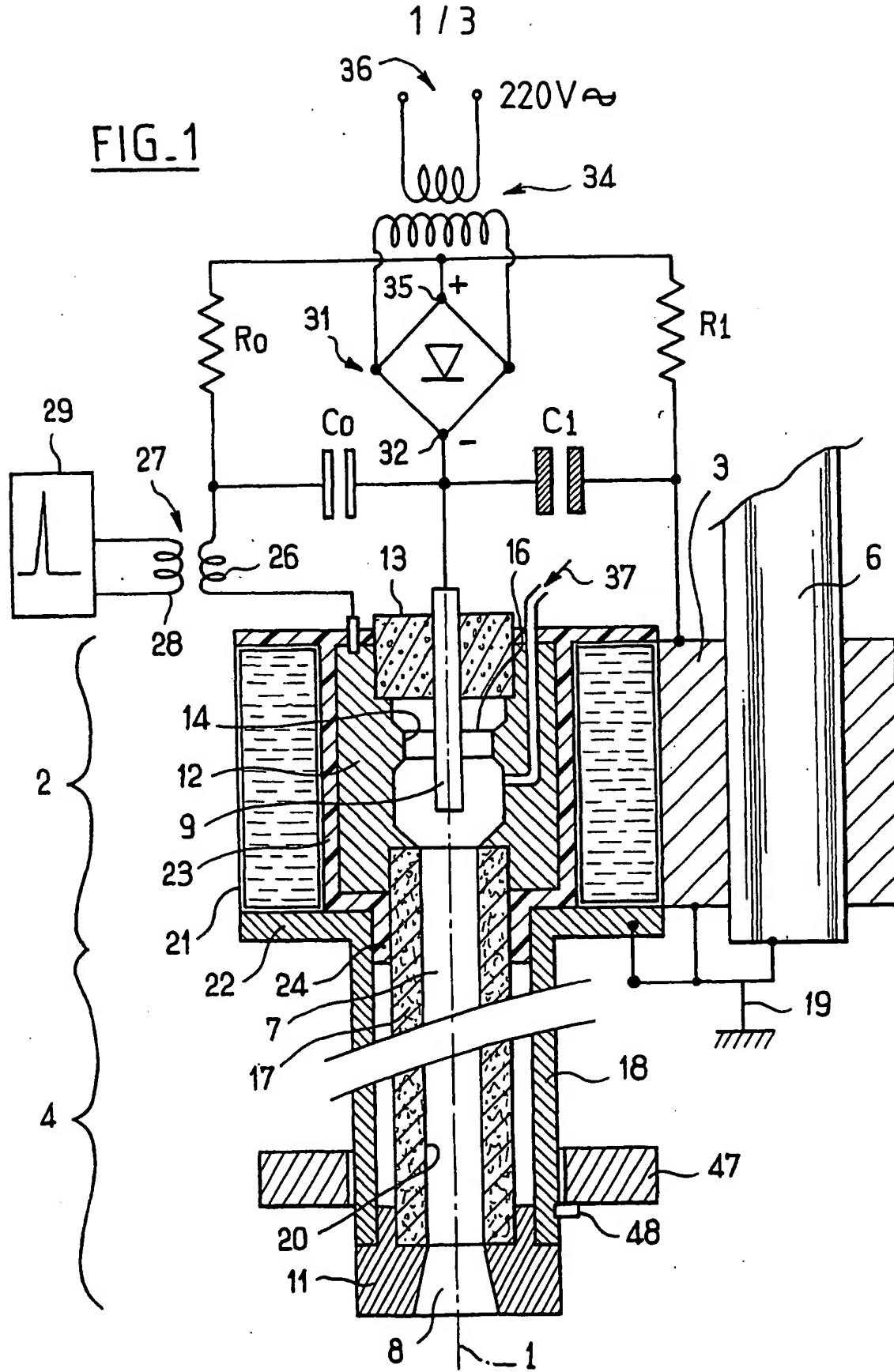
35 28- installation selon la revendication 26 ou 27, caractérisé en ce que le poste de décontamination comprend une pince de centrage (73) munie de deux mors diédriques concaves

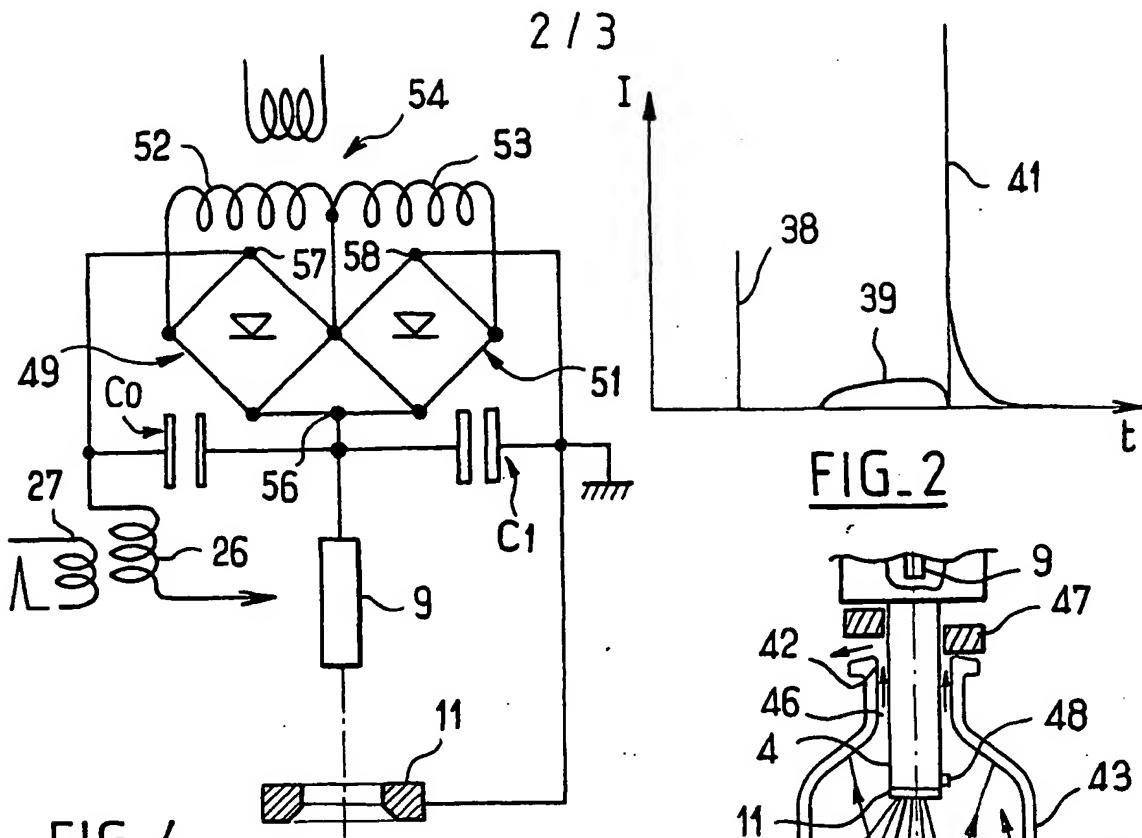
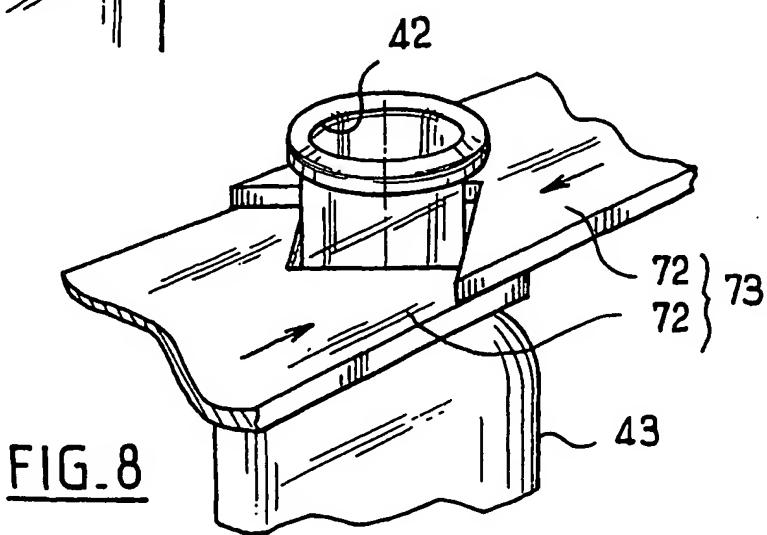
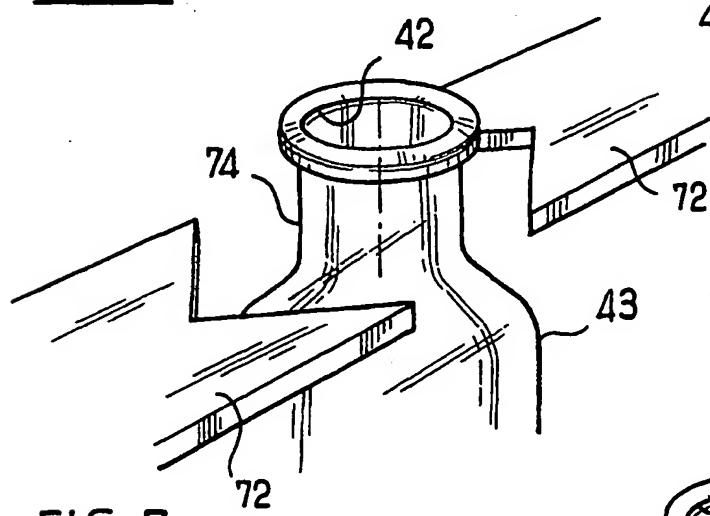
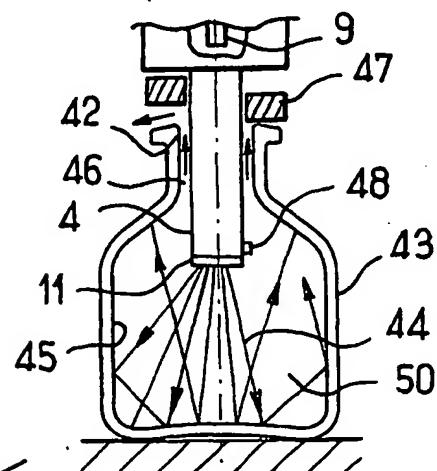
-18-

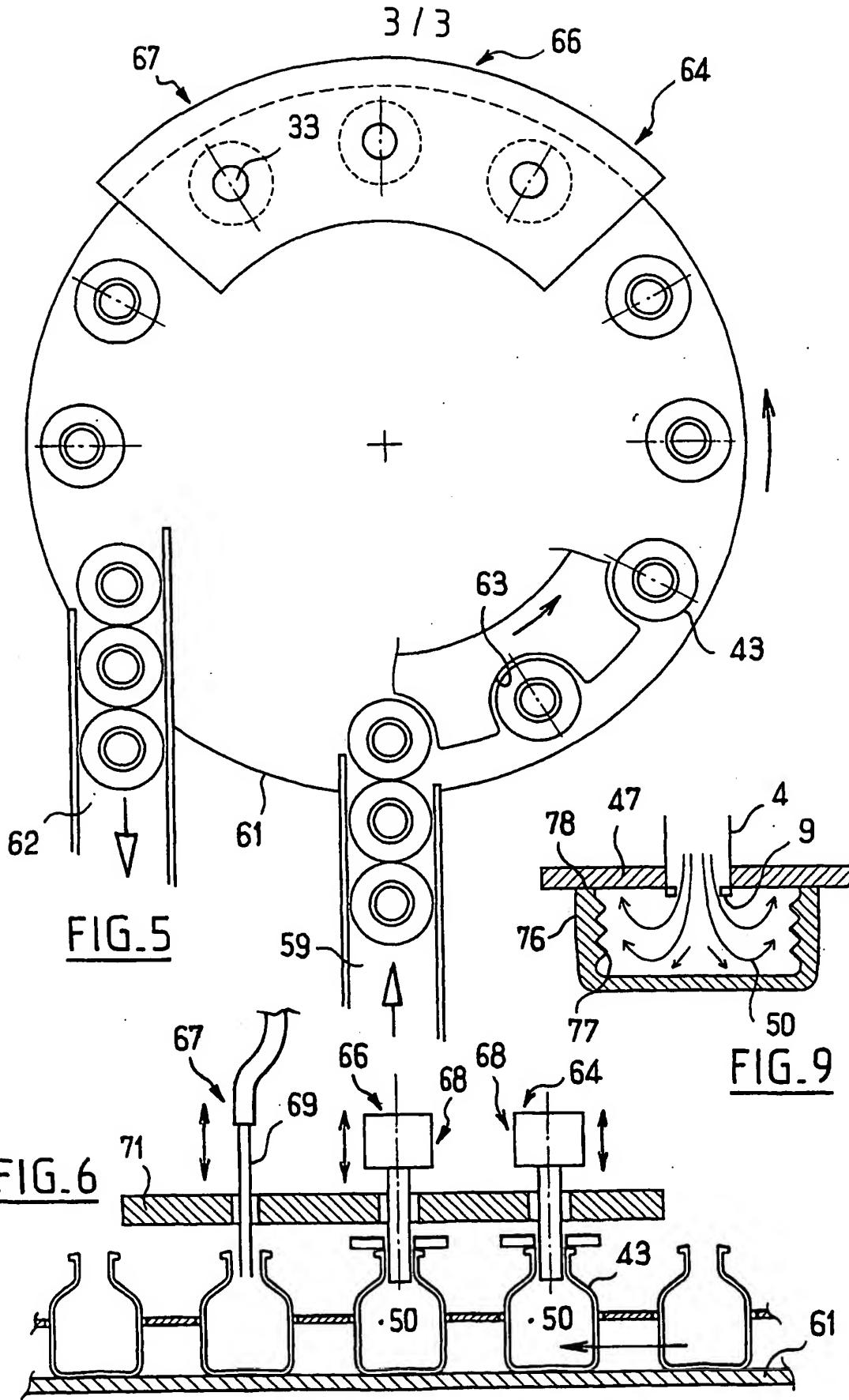
(72) mobiles l'un par rapport à l'autre pour définir entre eux une lucarne s'adaptant au périmètre du récipient (43).

1 / 3

FIG. 1



FIG. 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int Application No
PCT/FR 01/01168A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 H05H1/48 C23C16/04 A61L2/14 B65D23/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 H05H C23C A61L B65D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 955 067 A (INOCON TECHNOLOGIE GES M B H) 10 November 1999 (1999-11-10) column 2, line 38 -column 3, line 1 column 3, line 53 -column 4, line 5 column 6, line 41 -column 7, line 8 column 12, line 19 - line 38 figures 1,2,9 ---	1,7-10, 12
Y	WO 97 18343 A (IST INSTANT SURFACE TECHNOLOGY ;KOULIK PAVEL (CH); ENGUELCHT VLADI) 22 May 1997 (1997-05-22) page 2, last paragraph page 13, paragraph 1 -page 14, paragraph 1 figures 11,12 ---	1,7-10, 12 -/-

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "U" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "S" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 August 2001

Date of mailing of the international search report

03/09/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 851 epo nl
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Capostagno, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Application No
PCT/FR 01/01168

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 665 304 A (NISSIN ELECTRIC CO LTD) 2 August 1995 (1995-08-02) column 2, line 35 - line 51 column 6, line 47 -column 7, line 11 ---	1,12
A	EP 0 757 972 A (KOBE STEEL LTD ;KANSAI ELECTRIC POWER CO (JP)) 12 February 1997 (1997-02-12) column 14, line 3 - line 21 figure 3 ---	1,25
A	WO 97 44503 A (HUSSON MICHEL ;FAYET PIERRE (CH); TETRA LAVAL HOLDINGS & FINANCE () 27 November 1997 (1997-11-27) page 8, line 14 - line 18 figures 1,3 ---	2
A	DE 197 19.911-A (MAX KETTNER GMBH & CO KG I K) 19 November 1998 (1998-11-19) the whole document ---	13-15, 26-28
A	FR 2 775 156 A (LASERS ET TECH AVANCEES BUREAU) 20 August 1999 (1999-08-20) cited in the application page 6, line 19 -page 7, line 25 figure 1 ---	6,17,21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

Int. Application No.
PCT/FR 01/01168

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
EP 0955067	A	10-11-1999	AT	3237 U		25-11-1999
WO 9718343	A	22-05-1997	EP	0862663 A		09-09-1998
EP 0665304	A	02-08-1995	JP	8176812 A		09-07-1996
			DE	69500531 D		18-09-1997
			DE	69500531 T		26-02-1998
			JP	7252663 A		03-10-1995
			US	5935391 A		10-08-1999
EP 0757972	A	12-02-1997	JP	6257725 A		16-09-1994
			JP	6265134 A		20-09-1994
			JP	3032400 B		17-04-2000
			JP	6317311 A		15-11-1994
			JP	6300234 A		28-10-1994
			JP	3039590 B		08-05-2000
			JP	6307613 A		01-11-1994
			AT	168762 T		15-08-1998
			AT	201863 T		15-06-2001
			CA	2135204 A		15-09-1994
			CA	2205529 A		15-09-1994
			DE	69411835 D		27-08-1998
			DE	69411835 T		14-01-1999
			DE	69427412 D		12-07-2001
			DK	645584 T		26-10-1998
			EP	0645584 A		29-03-1995
			WO	9420791 A		15-09-1994
			US	5579705 A		03-12-1996
WO 9744503	A	27-11-1997	AU	2648297 A		09-12-1997
			EP	0907761 A		14-04-1999
			JP	2000510910 T		22-08-2000
DE 19719911	A	19-11-1998	AU	7762498 A		08-12-1998
			BR	9809638 A		11-07-2000
			WO	9851609 A		19-11-1998
			EP	0981493 A		01-03-2000
FR 2775156	A	20-08-1999		NONE		

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De Internationale No
PCT/FR 01/01168

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 H05H1/48 C23C16/04 A61L2/14 B65D23/02

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 H05H C23C A61L B65D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	EP 0 955 067 A (INOCON TECHNOLOGIE GES M B H) 10 novembre 1999 (1999-11-10) colonne 2, ligne 38 -colonne 3, ligne 1 colonne 3, ligne 53 -colonne 4, ligne 5 colonne 6, ligne 41 -colonne 7, ligne 8 colonne 12, ligne 19 - ligne 38 figures 1,2,9 ---	1,7-10, 12
Y	WO 97 18343 A (IST INSTANT SURFACE TECHNOLOGY ;KOULIK PAVEL (CH); ENGUELCHT VLADI) 22 mai 1997 (1997-05-22) page 2, dernier alinéa page 13, alinéa 1 -page 14, alinéa 1 figures 11,12 ---	1,7-10, 12 -/-

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *&* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

28 aoÙt 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

03/09/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Capostagno, E

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

International No
PCT/FR 01/01168

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 665 304 A (NISSIN ELECTRIC CO LTD) 2 août 1995 (1995-08-02) colonne 2, ligne 35 - ligne 51 colonne 6, ligne 47 - colonne 7, ligne 11 ---	1,12
A	EP 0 757 972 A (KOBE STEEL LTD ;KANSAI ELECTRIC POWER CO (JP)) 12 février 1997 (1997-02-12) colonne 14, ligne 3 - ligne 21 figure 3 ---	1,25
A	WO 97 44503 A (HUSSON MICHEL ;FAYET PIERRE (CH); TETRA LAVAL HOLDINGS & FINANCE () 27 novembre 1997 (1997-11-27) page 8, ligne 14 - ligne 18 figures 1,3 ---	2
A	DE 197 19 911 A (MAX KETTNER GMBH & CO KG I K) 19 novembre 1998 (1998-11-19) le document en entier ---	13-15, 26-28
A	FR 2 775 156 A (LASERS ET TECH AVANCEES BUREAU) 20 août 1999 (1999-08-20) cité dans la demande page 6, ligne 19 -page 7, ligne 25 figure 1 ---	6,17,21

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dépôt internationale No

PCT/FR 01/01168

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0955067 A	10-11-1999	AT 3237 U	25-11-1999
WO 9718343 A	22-05-1997	EP 0862663 A	09-09-1998
EP 0665304 A	02-08-1995	JP 8176812 A DE 69500531 D DE 69500531 T JP 7252663 A US 5935391 A	09-07-1996 18-09-1997 26-02-1998 03-10-1995 10-08-1999
EP 0757972 A	12-02-1997	JP 6257725 A JP 6265134 A JP 3032400 B JP 6317311 A JP 6300234 A JP 3039590 B JP 6307613 A AT 168762 T AT 201863 T CA 2135204 A CA 2205529 A DE 69411835 D DE 69411835 T DE 69427412 D DK 645584 T EP 0645584 A WO 9420791 A US 5579705 A	16-09-1994 20-09-1994 17-04-2000 15-11-1994 28-10-1994 08-05-2000 01-11-1994 15-08-1998 15-06-2001 15-09-1994 15-09-1994 27-08-1998 14-01-1999 12-07-2001 26-10-1998 29-03-1995 15-09-1994 03-12-1996
WO 9744503 A	27-11-1997	AU 2648297 A EP 0907761 A JP 2000510910 T	09-12-1997 14-04-1999 22-08-2000
DE 19719911 A	19-11-1998	AU 7762498 A BR 9809638 A WO 9851609 A EP 0981493 A	08-12-1998 11-07-2000 19-11-1998 01-03-2000
FR 2775156 A	20-08-1999	AUCUN	